

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010655624

WPI Acc No: 1996-152577/199616

Related WPI Acc No: 1998-010922

XRAM Acc No: C96-047957

XRPX Acc No: N96-128190

Recording media, methods and processes of prodn. - media having porous ink receiving layers contg. alumina hydrate of boehmite structure.

Patent Assignee: CANON KK (CANO); EGUCHI T (EGUC-I); MIURA K (MIUR-I); YOSHINO H (YOSH-I)

Inventor: EGUCHI T; MIURA K; YOSHINO H

Number of Countries: 012 Number of Patents: 014

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 701904	A1	19960320	EP 95114534	A	19950915	199616 B
AU 9531716	A	19960328	AU 9531716	A	19950915	199622
CA 2158229	A	19960317	CA 2158229	A	19950913	199627
JP 8132731	A	19960528	JP 95223694	A	19950831	199631
JP 2883299	B2	19990419	JP 95223694	A	19950831	199921
AU 9910087	A	19990422	AU 9531716	A	19950915	199927
			AU 9910087	A	19990108	
AU 704538	B	19990429	AU 9531716	A	19950915	199928
EP 701904	B1	19990804	EP 95114534	A	19950915	199935
			EP 97112386	A	19950915	
DE 69511193	E	19990909	DE 611193	A	19950915	199943
			EP 95114534	A	19950915	
ES 2138694	T3	20000116	EP 95114534	A	19950915	200011
CA 2158229	C	20001114	CA 2158229	A	19950913	200063
AU 726863	B	20001123	AU 9531716	A	19950915	200101
			AU 9910087	A	19990108	
US 20010055055	A1	20011227	US 95528208	A	19950912	200206
			US 97974513	A	19971119	
US 6342289	B1	20020129	US 95528208	A	19950912	200210
			US 96771910	A	19961223	

Priority Applications (No Type Date): JP 95223694 A 19950831; JP 94221496 A 19940916

Cited Patents: DE 3024205; EP 500021; US 5122814

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 701904	A1	E	18	B41M-005/00	
-----------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): CH DE ES FR GB IT LI NL

AU 9531716	A			D21H-017/67	
------------	---	--	--	-------------	--

CA 2158229	A			B41F-001/40	
------------	---	--	--	-------------	--

JP 8132731	A		13	B41M-005/00	
------------	---	--	----	-------------	--

JP 2883299	B2		13	B41M-005/00	
------------	----	--	----	-------------	--

AU 9910087	A			D21H-019/38	
------------	---	--	--	-------------	--

Previous Publ. patent JP 8132731

Div ex application AU 9531716

Div ex patent AU 704538

AU 704538	B			D21H-017/67	
-----------	---	--	--	-------------	--

Previous Publ. patent AU 9531716

EP 701904	B1	E		B41M-005/00	
-----------	----	---	--	-------------	--

Related to application EP 97112386

Related to patent EP 810101

Designated States (Regional): CH DE ES FR GB IT LI NL

DE 69511193	E			B41M-005/00	
-------------	---	--	--	-------------	--

Based on patent EP 701904

ES 2138694	T3			B41M-005/00	
------------	----	--	--	-------------	--

Based on patent EP 701904

CA 2158229	C	E		B41F-001/40	
------------	---	---	--	-------------	--

AU 726863	B			D21H-019/38	
-----------	---	--	--	-------------	--

Div ex application AU 9531716

Div ex patent AU 704538

US 20010055055 A1 B41M-005/00 Previous Publ. patent AU 9910087
US 6342289 B1 B41M-005/00 Cont of application US 95528208
Div ex application US 95528208

Abstract (Basic): EP 701904 A

Recording media (1), (2) and (3) all have a porous ink receiving layer contg. alumina hydrate of boehmite structure (I) on a base material.

In (1), (I) has a crystallinity of 15-80, pref. 20-70.

In (2), microcrystals of (I) are directed to be parallel to a plane direction of the layer with a deg. of parallelisation not less than 1.5, pref. at least 2.

In (3), the features of (1) and (2) are combined.

Also claimed are methods of ink jet printing (4), (5) and (6) in which (1), (2) and (3) respectively are imaged by ejecting ink drops onto the respective media, pref. by action of thermal energy; and processes (7), (8) and (9) for producing the recording media.

ADVANTAGE - Control of the crystallinity of (I) gives a medium of increased ink absorbency, absorbency rate and surface hardness. Control of the parallelisation of (I) gives higher circularity of printed dots and high gloss. When both are controlled the image is more fast to light, more water resistant and less prone to ink migration.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-132731

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00	B			
	A			
C 0 1 F 7/02	D	9439-4G		
7/36		9439-4G		

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平7-223694

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(22) 出願日 平成7年(1995)8月31日

(72) 発明者 江口 岳夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(31) 優先権主張番号 特願平6-221496

(32) 優先日 平6(1994)9月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 芳野 斉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 三浦 協

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 被記録媒体、その製造方法、被記録媒体を用いたインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 インク吸収力が高く、インク吸収速度が速く、十分な表面硬度を有し、クラックが生じ難く、印字ドットの真円性に優れ、高光沢の画像が形成でき、印字物の耐水性、耐光性に優れ、滲みの発生を抑えた被記録媒体を提供する。

【解決手段】 ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含み、多孔質構造のインク受容層を基材上に備えた被記録媒体であって、該アルミナ水和物の結晶化度が15～80の範囲または／及びアルミナ水和物微結晶とインク受容層の面内方向との平行度が1.5以上である被記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含み、多孔質構造のインク受容層を基材上に備えた被記録媒体であって、該アルミナ水和物の結晶化度が15～80の範囲にあることを特徴とする被記録媒体。

【請求項2】 アルミナ水和物の結晶化度が20～70の範囲内にある請求項1の被記録媒体。

【請求項3】 ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含み、多孔質構造のインク受容層を基材上に備えた被記録媒体であって、該アルミナ水和物の微結晶とインク受容層の面内方向との平行度が1.5以上であることを特徴とする被記録媒体。

【請求項4】 平行度が2以上である請求項3の被記録媒体。

【請求項5】 ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含み、多孔質構造のインク受容層を基材上に備えた被記録媒体であって、該アルミナ水和物の結晶化度が15～80の範囲にあり、且つ該アルミナ水和物の微結晶とインク受容層の面内方向との平行度が1.5以上であることを特徴とする被記録媒体。

【請求項6】 結晶化度が20～70の範囲内にある請求項5の被記録媒体。

【請求項7】 平行度が2以上である請求項5の被記録媒体。

【請求項8】 インクの小滴を微細孔から吐出させて被記録媒体に付与して印字を行うインクジェット記録方法において、請求項1、3、5のいずれかに記載の被記録媒体を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項9】 インクに熱エネルギーを作用させてインクの小滴を形成する請求項8のインクジェット記録方法。

【請求項10】 ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含み、多孔質構造のインク受容層を備えた被記録媒体の製造方法であって、該アルミナ水和物を含む塗工液にズリ応力を加えて塗工液を基材に塗工して、該アルミナ水和物の微結晶とインク受容層の面内方向との平行度が1.5以上とすることを特徴とする被記録媒体の製造方法。

【請求項11】 前記ズリ応力が、 0.1 N/m^2 以上 20.0 N/m^2 以下の範囲にある請求項10の被記録媒体の製造方法。

【請求項12】 結晶化度15～80の範囲にあり、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含む分散液を基材上に塗工し、相対湿度20～60%の条件で乾燥することによって被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶化度を15～80の範囲とすることを特徴とする被記録媒体の製造方法。

【請求項13】 結晶化度15未満であり、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含む分散液を基材上に塗

工し、相対湿度10～20%の条件で乾燥することによって被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶化度を15～80の範囲とすることを特徴とする被記録媒体の製造方法。

【請求項14】 結晶化度15未満であり、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含む分散液を基材上に塗工し、乾燥してインク受容層を形成し、次いで、乾燥相対湿度10～20%の条件で加熱処理することによって被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶化度を15～80の範囲とすることを特徴とする被記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インクを用いた記録に適する被記録媒体であり、特にインクジェット記録に適する被記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの被記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行うものであるが、高速低騒音、多色化が容易、記録バターの融通性が大きい、現像、定着が不要などの特徴があり、各種画像の記録装置として情報機器をはじめ各種の用途において急速に普及している。さらに多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印画と比較して遜色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少ない場合には通常の多色印刷や印画によるよりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。記録の高速化、高精細化、フルカラー化などの記録特性の向上に伴って記録装置、記録方法の改良が行われてきたが、被記録媒体に対しても高度な特性が要求されるようになってきた。

【0003】従来から多種多様の被記録媒体の形態が提案されてきた。例えば、米国特許明細書第4879166号、同5104730号、特開平2-276670号公報、同4-37576号公報、同5-32037号公報では、擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を用いた層を有する記録シートが提案されている。しかしながら、従来の被記録媒体には以下の問題点が発生している。

(1) カラー画像の印字ではインク量が多いため、従来の被記録媒体ではインク吸収力が不足してビーディングが発生する。

(2) 従来の被記録媒体では、表面硬度が不充分であるため、印字を行う際プリンターの搬送部分との接触により、傷が発生し易い。

(3) 従来の被記録媒体は、インク受容層の結着力が弱いため、表面にクラックが生じる。

(4) 従来の被記録媒体は、インク受容層の均一性が低いため、印字ドットの真円度が低い。

(5) 従来の被記録媒体は、顔料の配列が制御されてい

ないため、光沢度が低い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の諸問題を解決するためになされたもので、その目的は、インク吸収力が高く、インク吸収速度が速く、十分な表面硬度を有し、クラックが生じにくい被記録媒体を得ようとするものである。

【0005】また本発明は、印字ドットの真円性に優れ、高光沢の画像が形成できる被記録媒体を提供することを目的とする。

【0006】更に本発明は、上記の諸特性に加えて、印字物の耐水性、耐光性に優れ、にじみの発生を抑えた被記録媒体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の本発明によって達成される。

【0008】即ち本発明は、(1) ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含み、多孔質構造のインク受容層を基材上に備えた被記録媒体であって、該アルミナ水和物の結晶化度が15～80の範囲にあることを特徴とする被記録媒体、(2) ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含み、多孔質構造のインク受容層を基材上に備えた被記録媒体であって、該アルミナ水和物の微結晶とインク受容層の面内方向との平行度が1.5以上であることを特徴とする被記録媒体、及び(3) ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含み、多孔質構造のインク受容層を基材上に備えた被記録媒体であって、該アルミナ水和物の結晶化度が15～80の範囲にあり、且つ該アルミナ水和物の微結晶とインク受容層の面内方向との平行度が1.5以上であることを特徴とする被記録媒体である。

【0009】また本発明は、インクの小滴を微細孔から吐出させて被記録媒体に付与して印字を行うインクジェット記録方法において、前記の被記録媒体を用いることを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0010】更に本発明は、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含み、多孔質構造のインク受容層を備えた被記録媒体の製造方法であって、該アルミナ水和物を含む塗工液にズリ応力を加えて塗工液を基材に塗工して、該アルミナ水和物の微結晶とインク受容層の面内方向との平行度が1.5以上とすることを特徴とする被記録媒体の製造方法、結晶化度15～80の範囲にあり、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含む分散液を基材上に塗工し、相対湿度20～60%の条件で乾燥することによって被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶化度を15～80の範囲とすることを特徴とする被記録媒体の製造方法、及び、結晶化度15未満であり、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含む分散液もしくは該分散液を基材上に塗工し、相対湿度10～20%の条件で乾燥することによって、あるいは、結晶化度15未

満であり、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含む分散液を基材上に塗工してなる被記録媒体を相対湿度10～20%の条件で加熱処理することによって被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶化度を15～80の範囲とすることを特徴とする被記録媒体の製造方法である。

【0011】本発明によれば、インク吸収力が高く、インク吸収速度が速く、十分な表面硬度を有し、クラックが生じ難く、印字ドットの真円度が高く、光沢が高い、被記録媒体を得ることができる。また、印字物の耐水性、耐光性に優れ、滲みを抑えた被記録媒体を得ることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明の被記録媒体の一態様では、図1に示すように、基材1上に、アルミナ水和物とバインダーからなる多孔質構造のインク受容層2を設けたものである。

【0014】アルミナ水和物は正電荷を持っているためインク中の染料の定着が良く、発色性に優れた画像が得られ、しかもシリカ系化合物で発生している黒色インクの茶変、耐光性の低下などの問題を生じないため、インク受容層に用いる材料として好ましい。アルミナ水和物の中でもベーマイト構造を有するアルミナ水和物は、染料の吸着性とインク吸収性および透明性が良いのでより好ましい。

【0015】本発明の被記録媒体中に存在するアルミナ水和物は、下記一般式により定義される。

【0016】 $Al_2O_3 \cdot n(OH)_m \cdot mH_2O$

式中、nは、0～3の整数の一つを表し、mは0～10、好ましくは0～5の値を有す。mH₂Oは、多くの場合結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、mは整数でない値をとることもできる。またこの種の材料を焼するとmは0の値に達することが有り得る。

【0017】本発明で被記録媒体に含有されるベーマイト構造を有するアルミナ水和物の製造方法としては、特に限定されないが、アルミナ水和物を製造することが可能な方法、例えばバイヤー法、明ばん熱分解法などのいずれの方法も採用することができる。好ましくは、長鎖のアルミニウムアルコキシドに対して酸を添加して加水分解する方法が挙げられる。例えば炭素数が5以上のアルコキシドであり、更に炭素数12～22のアルコキシドを用いると、後述するようなアルコール分の除去、およびベーマイト構造を有するアルミナ水和物の形状制御が容易になるため好ましい。上記方法には、アルミナヒドロゲルやカチオン性アルミナを製造する方法と比較して、各種イオン等の不純物が混入しにくいという利点がある。更に長鎖のアルミニウムアルコキシドは、加水分解後のアルコールが除去し易いため、アルミニウムイソプロポキシド等の短鎖のアルコキシドを用いる場合と比

較して、アルミナ水和物の脱アルコールを完全に行うことができるという利点がある。

【0018】上記方法で得られたアルミナ水和物は、さらに水熱合成を行って粒子を成長させることもでき、乾燥させてアルミナ水和物粉末を得ることもできる。

【0019】本発明においては、アルミナ水和物とバインダーを含む分散液を調製し、基材上に塗布、乾燥などの工程を経て多孔質のインク受容層を持つ被記録媒体を形成する。被記録媒体の物性や特性は、用いるアルミナ水和物や分散液、塗布乾燥などの製造条件によって変わるものである。本発明では、多孔質構造のインク受容層中のアルミナ水和物の結晶化度や平行度を制御することによって、インク吸収性が良好でクラックの発生を抑えた被記録媒体が得られることを見いだした。

【0020】本発明における結晶化度は以下のように定義される。図2(a)に示すとおり、インク受容層2に含有されるベーマイト構造を有するアルミナ水和物粒子6は、非晶質部分10と結晶質部分(ベーマイト微結晶)3とにより構成される。結晶化度は、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物全体に対する結晶質部分(微結晶)の割合を示す。結晶化度は、アルミナ水和物又は被記録媒体のインク受容層を粉末化したものに対して測定したCuK α 線によるX線回折図における $2\theta=10^\circ$ の強度と、 $2\theta=14\sim15^\circ$ 付近に現れる(020)面のピーク強度との強度比よりアルミナ水和物又は被記録媒体中のアルミナ水和物の夫々に対して求めることができる。この結晶化度は、特開昭56-76246号公報及び特開昭56-95985号公報に開示されている。

【0021】本発明の被記録媒体におけるアルミナ水和物の結晶化度は15~80の範囲が好ましい。この範囲であれば、インク吸収量及び吸収速度が良好である。より好ましくは、結晶化度が20~70の範囲である。この範囲であれば更に表面硬度が高く、且つクラックが発生しにくくなる。被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶化度が15未満の場合には、インクの吸収量、吸収速度が不足し、結晶化度が80を越えた場合には水との親和性が小さくなるためビーディングが発生し易くなる。

【0022】本発明における平行度は、以下のように定義される。図2(a)に示す通り、結晶質部分3の(020)面4の面方向は、アルミナ水和物粒子6の中ではランダムに存在している。平行度はインク受容層に含まれる全てのベーマイト微結晶の中で(020)面の面方向をインク受容層の面内方向と平行に配置しているベーマイト微結晶の割合を示す。アルミナ水和物は図2(d)に示すように、(020)面4と(120)面5を持っているため、CuK α 線によるX線回折をインク受容層6と粉末化したインク受容層に対して行なって、両者の(020)面4と(120)面5の強度比をそれぞれ求めて、その強度比より平行度を求める。ここで、

(020)面の方向が完全にランダムである粉末化したインク受容層の平行度は1である。図2(a)~(c)に示すように、(020)面の方向とインク受容層の面内方向とが平行な割合が増加するのに伴って平行度は高くなる。

【0023】本発明の被記録媒体におけるアルミナ水和物微結晶の平行度が1.5以上であれば印字ドットの真円度が高くなるため好ましい。平行度が1.5未満では、印字ドットの真円度が低くなる。さらに好ましい範囲は2以上であり、被記録媒体の光沢が高くなる。

【0024】本発明における被記録媒体のインク吸収機構は以下のように考えられる。被記録媒体の表面に着弾したインク液滴は主に(020)面の間に吸収される。その際、図3(a)に示すように平行度の低い被記録媒体では、(020)面の向きがインク受容層の面内方向に対してランダムなため、インクの拡散は不均一になる。それに対して図3(b)に示すように平行度の高い被記録媒体では、インクの拡散はインク受容層の面内で均一である。上記の理由により平行度が1.5以上の被記録媒体は印字ドットの真円度が高くなると推測している。尚、図3において7はインク8の浸透したアルミナ水和物粒子の微結晶を示す。また、9はプリンターの印字ヘッドである。

【0025】また、アルミナ水和物は結晶質部分と非晶質部分での光の屈折率が異なる。そのためアルミナ水和物の(020)面の方向がランダムである被記録媒体の光散乱は大きく、逆に(020)面の方向が揃っている被記録媒体の光散乱は少ない。そのため平行度が2以上である被記録媒体は光散乱が少なく、光沢度が高くなると推測している。

【0026】本発明の被記録媒体は、媒体中のアルミナ水和物の結晶化度が15以上80以下で、かつアルミナ水和物微結晶の平行度が1.5以上であれば上記した特性に加えて画像の耐水性及び耐光性が良く、かつ経時変化による染料のにじみを防止することができるため好ましい。結晶化度が上記範囲外の場合はインクとの親和性が悪化するため、にじみ、はじき、ビーディングが発生したり、インク吸収速度が遅くなる。平行度が上記範囲外になると染料と被記録媒体の結合力が弱くなるために、にじみが発生し易くなる。その理由は以下のように推測される。印字されたインク中の染料はアルミナ水和物微結晶の(020)面の間に吸着される。ここで結晶化度の高い被記録媒体は、(020)面の数が多くなるため染料の吸着点が増え、さらに平行度が高くなると被記録媒体ではアルミナ水和物微結晶の(020)面が揃っているために相互作用が働き、染料の吸着力が強くなって、吸着された染料が脱離しにくくなっている。そのため結晶化度と平行度が上記範囲内の被記録媒体では上述した効果が得られる。

【0027】前述した特開平2-276670号公報で

は、一定方向に配向した毛状束アルミナを用いた被記録媒体が記載されている。同公報ではアルミナ水和物の粒子を配向させたもので、本発明の被記録媒体中の(020)面の平行度を規定した媒体とは異なる構成である。さらに本発明の効果である真円度と光沢については、同公報には記載されておらず、本発明とは思想が異なっている。

【0028】被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶化度は前記アルミナ水和物を含む分散液の乾燥時の加熱条件を制御することによって種々変えることができる。平行度は前記アルミナ水和物を含む分散液にズリ応力を加えて塗工することによって、独立に種々変えることができる。

【0029】本発明で用いるアルミナ水和物は結晶化度が15~80の範囲であることが被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶化度を上記規定範囲にすることが容易にできる点で好ましい。結晶化度が15未満のアルミナ水和物でも後工程で結晶化度を変えることは可能である。アルミナ水和物の形状は針状でも平板状でも用いることができる。粒子径は針状では最大長さ、平板状では最大直径で1~50nmの範囲が分散液の粘度が低いので好ましい。更に上記範囲が、分散液の粘度が低くなる点、被記録媒体のクラックや粉落ちが発生し難くなる点でより好ましい。アルミナの細孔容積としては、0.1~1.0cm³/gの範囲がインク吸収性が良いため好ましい。アルミナ水和物の細孔半径は2.0~20.0nmの範囲がインク吸収性が良いため好ましい。アルミナの比表面積は10~500m²/gの範囲がインク受容層のヘイズが少なくなるため、光沢のある画像を得たり、透過光による画像観察にとって好ましい。

【0030】本発明において、基材上に前記アルミナ水和物とバインダーを含む分散液を塗工する。塗工時に特定の範囲のズリ応力を塗工液に加えることによって塗工液の流れ方向とアルミナ水和物中の微結晶の(020)面方向とを平行に揃えることができる。係る分散液を基材に塗工することによって平行度の高い被記録媒体を得ることができる。加えるズリ応力は塗工方法や分散液の粘度によって異なるが、0.1N/m²以上20.0N/m²までの範囲が好ましく、この範囲ではアルミナ水和物の微結晶を配向させて平行度を1.5以上にすることができる。ズリ応力が上記範囲の下限以下では平行度を1.5以上にすることが困難である。ズリ応力が上記範囲上限以上ではインク受容層の厚みが不均一になり易い。

【0031】塗工方法としては上記範囲のズリ応力を加えられる方法であれば、いずれの塗工方法でも用いることができるが、キスコート、エクストルージョンコート、スライドホッパーコート、カーテンコート、ブレードコート、エアナイフコート、ブラッシュコート、バーコート、グラビアコートが好ましい。

【0032】また最適な塗工速度は塗工方法に依存する。キスコート、エクストルージョンコート、スライドホッパーコート、カーテンコート、バーコート等のような塗工速度がズリ応力と関係する塗工方法では、塗工速度を0.01~10m/sに制御することが好ましい。0.01m/s未満ではズリ応力がほとんどかからないため、平行度が低くなり易い。また10m/sを越えた場合インク受容層の膜厚を一定に制御し難くなる。塗工時における分散液粘度は10~500mPa・sの範囲が好ましい。10mPa・s未満では分散液にズリ応力がかかりにくいので、被記録媒体中のアルミナ水和物微結晶の平行度が低くなり易い。また500mPa・sを越えると、インク受容層の膜厚を一定に制御し難くなる。分散液の塗工量は乾燥固形分換算で2~60g/m²の範囲が好ましい。

【0033】分散液は塗工してから1秒間以上は乾燥風を送らない状態で搬送して、塗工液のチクソ性を利用してアルミナ水和物中の微結晶の(020)面の向きが揃った状態のままで増粘・セットさせるのが好ましい。塗工後、セットしない状態で乾燥風を送るとアルミナが動いて、ズリをかけて揃えたアルミナ水和物中の微結晶の(020)面の向きがランダムになり、その結果平行度が低くなる。

【0034】塗工されたアルミナ水和物を含む分散液は加熱乾燥されてインク受容層が形成される。本発明者らの知見によれば、結晶化度は加熱速度、乾燥温度、乾燥時間の3項目を特定範囲にすることによって上記規定範囲に制御することができる。結晶化度は特に乾燥速度に依存し、乾燥工程の湿度、温度、乾燥時間を制御することによって結晶化度を上記範囲内に納めることができる。結晶化度15~80のアルミナ水和物を含む分散液を用いて媒体を作製する場合には、相対湿度20%~60%の条件において乾燥すると、被記録媒体の結晶化度を上記範囲内に納めることができる。相対湿度20%未満では被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶化度の単位時間当たりの変化量が大いため、被記録媒体の結晶化度の制御が困難になる。60%を越えると塗膜の乾燥速度が遅すぎるためインク受容層に膜厚ムラが生じ易い。

【0035】結晶化度が15未満のアルミナ水和物を含む分散液を用いて媒体を作製する場合には、相対湿度10~20%において乾燥すると被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶化度を上記範囲内に納めることができる。又、他の方法として、結晶化度15未満のアルミナ水和物を含む分散液を基材上に塗工、乾燥してインク受容層を形成し、被記録媒体を相対湿度10~20%の条件で加熱処理することによって結晶化度を上記範囲に納めることができる。相対湿度が10%未満では被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶化度が単位時間内に急激に上昇するため結晶化度を80以下に制御し難くなり、またクラックも発生し易い。相対湿度が20%を越えると被記

録媒体の結晶化度が増加しないため上記規定範囲内にすることができない。

【0036】最適な加熱乾燥温度・加熱乾燥時間は塗液の組成などに依存するため、一概には言えないが、一般には加熱温度は60℃～150℃、加熱時間は2秒以上30分以下が好ましい。乾燥温度が60℃未満では上記湿度範囲であっても結晶化度を上記範囲内にすることが困難である。150℃を越えると乾燥速度が速すぎるため、結晶化度が上記範囲を越えてしまう上にクラックが発生し易くなる。加熱時間が2秒未満では乾燥時間が不十分ため膜厚にムラが発生し易い。結晶化度の変化は30分以内に終了するため、加熱時間を30分以上にしても効果がない。

【0037】上記説明において、加熱方法としては、直接トンネルドライヤー、アーチドライヤー、エアールブドライヤー、サインカーブエアーフロートドライヤー等の熱風乾燥機、赤外線加熱ドライヤー、マイクロ波等を利用した乾燥機、ロール加熱等、各種乾燥装置を用いることができる。

【0038】本発明でアルミナ水和物とともに使用されるバインダーは、水溶性高分子の中から自由に選択して用いることができる。例えば、ポリビニルアルコールまたはその変性体（カチオン変性、アニオン変性、シラノール変性）、澱粉またはその変性体（酸化、エーテル化）、ゼラチンまたはその変性体、カゼインまたはその変性体、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸またはその共重合体、アクリル酸エステル共重合体などが好ましい。ペーマイト構造を有するアルミナ水和物とバインダーの混合比は重量基準で5:1～25:1の範囲が好ましく、この範囲内であればクラックや粉落ちを防止することができる。更に好ましい範囲は5:1～20:1であり、被記録媒体を折り曲げたときに生じるクラックも防止することができる。

【0039】顔料、バインダーには、必要に応じて顔料分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防パイ剤を添加することも可能である。

【0040】耐水化剤としては第4級アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩ポリマーなどの公知の材料の中から自由に選択して用いることができる。

【0041】基材としては適度のサイジングを施した

紙、無サイズ紙、レジコート紙などの紙類、熱可塑性フィルムのようなシート状物質及び布帛が使用できる。熱可塑性フィルムの場合はポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネートなどの透明フィルムや、顔料の充填または微細な発泡による不透明化したシートを用いることもできる。

【0042】本発明の被記録媒体を構成するインク受容層の全細孔容積は0.1～1.0cm³/gの範囲が好ましい。インク受容層の細孔容積が上記範囲より大きい場合はインク受容層にクラック、粉落ちが発生し、上記範囲よりも小さい場合にはインクの吸収が悪くなり、特に多色印字を行った場合にインク受容層からインクが溢れて画像に滲みが発生し易い。

【0043】インク受容層のBET比表面積については、20～450m²/gの範囲が好ましい。この範囲より小さい場合、インク受容層の光沢性がなくなり、またヘイズが増加するため画像に白モヤがかかったようになる。また、上記範囲より大きい場合、インク受容層にクラックが生じ易くなる。前記BET比表面積及び細孔容積の値は、24時間、120℃で脱気処理した後、窒素吸着脱離方法により求められる。

【0044】本発明の記録方法に使用されるインクは、主として色材（染料もしくは顔料）、水溶性有機溶剤及び水を含むものである。染料としては、例えば直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素などに代表される水溶性染料が好ましく、被記録媒体との組み合わせで定着性、発色性、鮮明性、安定性、耐光性その他の要求される性能を満たす画像を与えるものであればいずれでも使用できる。

【0045】水溶性染料は、一般に水または水と有機溶剤からなる溶媒中に溶解して使用するものであり、これらの溶媒成分としては、好ましくは水と水溶性の各種有機溶剤などとの混合物が使用されるが、インク中の水分含有量が、20～90wt%、好ましくは60～90wt%の範囲内となるように調整するのが好ましい。

【0046】上記水溶性の有機溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの炭素数が1～4のアルキルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトン、ジアセトアルコールなどのケトンまたはケトンアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルキレン基が2～6個の炭素原子を

有するアルキレングリコール類、グリセリン；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類などが挙げられる。

【0047】これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコールなどの多価アルコール類、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類が好ましい。多価アルコール類は、インク中の水が蒸発し、水溶性染料が析出することに基づくノズルの目詰まり現象を防止するための潤滑剤としての効果が大きいと、特に好ましい。

【0048】インクには可溶化剤を加えることもできる。代表的な可溶化剤は、含窒素複素環式ケトン類であり、その目的とする作用は、水溶性染料の溶媒に対する溶解性を飛躍的に向上させることにある。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましく用いられる。さらに特性の改善のために、粘度調整剤、界面活性剤、表面張力調整剤、pH調整剤、比抵抗調整剤などの添加剤を加えて用いることもできる。

【0049】前記被記録媒体に上記インクを付与して記録を行う方法としては、インクジェット記録方法が好ましく、該記録方法はインクをノズルより効果的に脱離させて、被記録媒体にインクを付与し得る方法であればいかなる方法でも良い。特に特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することができる。

【0050】

【実施例】以下に、実施例及び比較例によって本発明を詳しく説明する。この時、本発明に関する諸物性の評価は、下記要領で行った。

【0051】【結晶化度・平行度】被記録媒体より分離したインク受容層を粉末化したものに対して行ったX線回折図形より、 $2\theta = 10^\circ$ における強度及び(020)面、(120)面のピーク強度を得た。また、被記録媒体より分離したインク受容層に対して行ったX線回折図形より、(020)面及び(120)面のピーク強度を得た。さらに、下記式により、結晶化度及び平行度を求めた。

【0052】結晶化度 = (020)面のピーク強度 / $2\theta = 10^\circ$ の強度

粉末の強度比 = 粉末の(020)面のピーク強度 / 粉末の(120)面のピーク強度

媒体(インク受容層)の強度比 = 媒体の(020)面のピーク強度 / 媒体の(120)面のピーク強度

平行度 = 媒体の強度比 / 粉末の強度比

上記において、X線回折測定は、下記の条件で行った。

【0053】測定装置：RAD-2R(理学電気(株)製)

ターゲット：Cu K α

光学系：広角ゴニオメーター(グラファイト湾曲モノクロメーター付き)

ゴニオ半径：185mm

スリット：DS1 $^\circ$ RS1 $^\circ$ SS0.15mm

X線出力：40kV 30mA

測定条件：2 θ - θ 法

2 θ =0.02 $^\circ$ おき コンティニューアスキャン

2 θ =10~90 $^\circ$ 2 $^\circ$ /min

【0054】[BET比表面積、細孔容積]被記録媒体を十分加熱・脱気してから窒素吸着脱離法を用いて測定した。

・測定装置：カンタクローム社製、オートソープ1

・BET比表面積の計算はBrunauerらの方法を用いた(J. Am. Chem. Soc., 60巻, 309頁, 1938年)。

・細孔容積の計算はBarrettらの方法を用いた(J. Am. Chem. Soc., 73巻, 373頁, 1951年)。

【0055】[インク吸収量]1mmに16本の割合のノズル間隔で、128本のノズルを備えたインクジェットヘッドをY, M, C, Bkの4色分打するインクジェットプリンターを用いて、下記組成のインクによりインクジェット記録を行った。具体的には、Bkのインクを単色でベタ印字した直後に、受容層表面のインクの乾燥状態を記録部に指で触れて評価した。この時単色印字でのインク量を100%とした。そして、インク量200%でインクが指に付着しないものを○、インク量100%でインクが指に付着しないものを△、同100%でインクが指に付着すれば×とした。

【0056】インク組成

・C. 1. フードブラック 2 5部

・ジエチレングリコール 15部

・ポリエチレングリコール 20部

・水 70部

【0057】[インク吸収速度]インク吸収量試験に用いたインクジェットプリンター及びインクによりBkのインクを単色ベタ印字した。この時インク量は200%とした。その後、インクの乾燥状態を記録部に指で触れ、インクが指に付着しなくなるまでの時間で評価した。

【0058】[表面硬度]塗膜用鉛筆引っかき試験(JIS K5401-1969)により、被記録媒体の表面硬度を検査した。

【0059】[クラック]目視により、被記録媒体表面のクラックの発生具合を検査した。この時、クラックの認められないものを○、部分的に発生しているものを△、全面に発生しているものを×とした。

【0060】〔真円度〕インク吸収量試験に用いたインクジェットプリンター及びインクにより、Bkのインクを1ドットずつ印字した後、顕微鏡により1ドットの長径D及び短径dを測定したときの、 d/D を真円度とした。

【0061】〔光沢〕光沢計（株）堀場製作所製、グロスチェッカーIG-320）により、非印字部の光沢を測定した。

【0062】〔耐水性〕インク吸収量試験に用いたインクジェットプリンター及びインクにより単色でベタ印字した後、被記録媒体を流水中に3分間浸漬後、自然乾燥し、下記式により耐水性を求めた。

耐水度＝（流水浸漬後の画像濃度／流水浸漬前の画像濃度）×100

この耐水度の値が95以上を○、95未満88以上を△、88未満を×とした。

【0063】〔耐光性〕インク吸収量試験に用いたインクジェットプリンター及びインクにより、Bkのインクを単色ベタ印字した。この時インク量は100%とした。その後、室温中に被記録媒体を放置し、印字後1日目及び30日後の記録部の色味（L*）を評価し、その変化率を算出し、±10%以下を○、同±20%以下を*

表1 アルミナの熟成条件

熟成条件／例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
熟成前pH	6.6	6.6	6.8	6.4
熟成温度（℃）	48	49	50	35
熟成期間（日）	14	16	18	16
熟成装置	オープン	オープン	オープン	オープン
結晶化度	20.2	31.0	45.5	26.1
BET比表面積（ m^2/g ）	200	180	210	230
細孔容積（ cm^3/g ）	0.70	0.75	0.71	0.68

【0067】さらに、イオン交換水中に、前記ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を17wt%混合することにより、アルミナ分散液を調製した。また、ポリビニルアルコール（日本合成化学工業（株）社製、商品名「ゴーセノールNH18」、以下「PVA」と記す）をイオン交換水中に17wt%混合することにより、PVA溶液を調製した。さらに、アルミナ分散液、PVA溶液を重量基準で18：1の比率で混合することにより、塗工液を調製した。この塗工液を、エクストルージョン

*△、±20%を越えるものを×とした。

【0064】〔滲み〕前記インク吸収量試験に用いたインクジェットプリンター及びインクにより単色1ドット印字した後、1日後及び30日後の印字ドットの長径を測定した。

滲み＝（30日目長径／1日目長径）×100

この滲みの値が105以下を○、105～110以下を△、110を越えたものを×とした。

【0065】実施例1～4

米国特許明細書第4242271号に記載された方法でアルミニウムドデキシドを製造した。次に米国特許明細書第4202870号に記載された方法で、前記アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーをベーマイト構造を有するアルミナ水和物固形分が7.9%になるまで水を加えた。アルミナスラリーのpHは9.5であった。3.9%の硝酸溶液を加えてpHを調整し、表1に示すそれぞれの熟成条件でコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを85℃でスプレードライする事により、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物粉末を作製した。

【0066】

【表1】

コーターを用いて、塗工温度100℃、ズリ応力7.5N/m²でレジコート紙上に塗布してから、1秒間は乾燥風を送らない状態で搬送し、塗工液のチクソ性を利用して増粘・セットさせた。その後、相対湿度40%の環境で表2に示す温度で30秒乾燥した。

【0068】このようにして得られた被記録媒体に対して、印字特性等について評価した。結果を表2に示す。

【0069】

【表2】

表2 実施例1～4における被記録媒体の評価結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
乾燥温度 (℃)	72	80	90	72
結晶化度	19.8	32.2	47.5	28.1
インク吸収量	○	○	○	○
インク吸収速度	10秒以下	10秒以下	10秒以下	10秒以下
表面硬度	HB	H	H	H
クラック	△	○	○	○
BET比表面積 (m ² /g)	180	165	185	195
細孔容積 (cm ³ /g)	0.50	0.58	0.56	0.51

【0070】実施例5

ベーマイト構造を有するアルミナ水和物の熟成条件及び乾燥条件を表3のように変更し、被記録媒体の乾燥温度を68℃、乾燥時間を30秒、相対湿度50％に変更した以外は、実施例1～4と同様にして被記録媒体を作製した（加熱前）。このようにして得た被記録媒体をさらに、80℃、相対湿度12％に保ったオープンにより、

30分間加熱した（加熱後）。このようにして作製した被記録媒体について、加熱前後の特性を評価した。結果を表4に示す。表4より明らかなように、本実施例によって作製された被記録媒体は、加熱により結晶化度が増加し、それに伴いインク吸収性が向上した。

【0071】

【表3】

表3 実施例5～11におけるアルミナ水和物の作製条件

実施例	5	6～10	11
熟成前pH	6.4	6.3	6.1
熟成温度 (℃)	32	34	33
熟成期間 (日)	15	18	16
熟成装置	オープン	オープン	オープン
結晶化度	10.0	47.2	12.0
BET比表面積 (m ² /g)	220	235	230
細孔容積 (cm ³ /g)	0.73	0.75	0.71

【0072】

【表4】

表4 実施例5における被記録媒体の評価結果

	加熱前	加熱後
結晶化度	10.0	19.0
平行度	2.2	2.2
インク吸収量	△	○
インク吸収速度	17秒	10秒以下
表面硬度	F	H
クラック	△	○
真円度	0.89	0.87
光 沢	52	53
BET比表面積(m ² /g)	190	190
細孔容積(cm ³ /g)	0.56	0.56

【0073】実施例6～10

*

表5 実施例6～10における被記録媒体の評価結果

実施例	6	7	8	9	10
ズリ応力(N/m ²)	0.2	6.0	10.0	14.0	18.0
平行度	2.2	3.3	3.5	3.1	2.1
真円度	0.88	0.92	0.95	0.93	0.87
光 沢	53	62	68	59	51
BET比表面積(m ² /g)	193	193	193	193	193
細孔容積(cm ³ /g)	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57

【0076】実施例11

【表6】

ペーマイト構造を有するアルミナ水和物の熟成条件及び乾燥条件を表3の様にし、他は、実施例1と同様にして分散液を調製した。そして、相対湿度を15%にした以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製した。結果を表6に示す。表6に示すように、本実施例によって作製された被記録媒体中のアルミナ水和物は結晶化度を増し、それに伴いインク吸収性が向上した。

【0077】

50

* ペーマイト構造を有するアルミナ水和物の熟成条件及び乾燥条件を表3の様にし、他は、実施例1～4と同様にして、分散液を調製した。そして、エクストルージョンコーターにより分散液を塗布乾燥した。その時、塗工液に加えるズリ応力は0.2 N/m² (実施例6)、6.0 N/m² (実施例7)、10.0 N/m² (実施例8)、14.0 N/m² (実施例9)、18.0 N/m² (実施例10)とした。この時、ズリ応力は塗工ヘッドのスリット幅及び押し出し圧力を変更することにより調整した。塗布量は6 g/m²に統一した。

【0074】また、塗工速度は1 m/sで行い、基材上に塗工してから、1秒間は乾燥風を送らない状態で搬送し、塗工液のチクソ性を利用して増粘・セットさせた。その後、相対湿度40%の環境で乾燥温度90℃で20秒乾燥させた。このようにして得られた被記録媒体に対して、印字特性等について評価した。結果を表5に示す。表5に示されるように、本実施例によって作製された被記録媒体は、塗工液に加えるズリ応力の変化に伴い平行度が変化し、それに伴い光沢が変化した。

20 【0075】

【表5】

表6 実施例11における被記録媒体の評価結果

実施例	11
結晶化度	20.0
インク吸収量	1.6
インク吸収速度	○
表面硬度	H
クラック	○
BET比表面積(m ² /g)	195
細孔容積(cm ³ /g)	0.56

* ベーマイト構造を有するアルミナ水和物の熟成条件及び乾燥条件を表7の様にし、他は、実施例1と同様にして分散液を調製した。そして、キスコーターにより分散液を塗布乾燥した。その時、塗工液に加えるズリ応力を表7に示す。またこの時のズリ応力は塗工ヘッドのスリット幅及び押し出し圧力を変更することにより調整し、塗布量は7 g/m²に統一した。また、塗工速度は0.8 m/sで行い、基材上に塗工してから、1秒間は乾燥風を送らない状態で搬送し、塗工液のチクソ性を利用して増粘・セットさせた。さらに、相対湿度35%の環境下で乾燥温度85℃で25秒乾燥させた。このようにして得られた被記録媒体に対して、特性について評価した。結果を表8に示す。

【0079】

【表7】

【0078】 実施例12～15

*

表7 アルミナ水和物の熟成条件・塗工条件

実施例	12	13	14	15
熟成前pH	6.3	6.6	6.3	6.5
熟成温度(℃)	35	38	40	33
熟成期間(日)	16	12	15	17
熟成装置	オープン	オープン	オープン	オープン
結晶化度	16.0	45.2	52.3	30.0
ズリ応力(N/m ²)	0.2	10.8	19.8	0.3
BET比表面積(m ² /g)	225	215	210	220
細孔容積(cm ³ /g)	0.70	0.71	0.71	0.70

【0080】

【表8】

表8 実施例12～15における被記録媒体の評価結果

実施例	12	13	14	15
結晶化度	16.5	45.3	52.6	28.6
平行度	1.6	1.8	2.6	1.7
耐光性	○	○	○	△
耐水性	△	○	○	○
滲み	○	○	○	○
BET比表面積(m ² /g)	190	187	185	188
細孔容積(cc/g)	0.51	0.52	0.52	0.51

【0081】

【発明の効果】本発明によれば、以下の効果がある。

1) 被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶化度を上記範囲にすることにより、インク吸収量が多く、インク吸収速度が速く、表面硬度の高い被記録媒体を得ることができる。

2) 被記録媒体中のアルミナ水和物微結晶の平行度を上記範囲にすることにより、印字ドットの真円度及び光沢が高い被記録媒体を得ることができる。

3) 被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶化度及びアルミナ水和物微結晶の平行度を上記範囲にすることにより、耐光性、耐水性に優れ、滲みの発生の抑えられた良

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の被記録媒体の実施形態を説明する断面図である。

【図2】本発明の被記録媒体における平行度を説明する模式図であり、(a)～(c)はそれぞれ平行度が

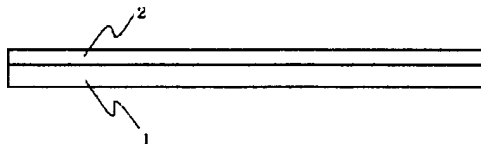
「低」、「中位」、「高」の場合であり、(d)はアルミナ水和物微結晶の面内方向を説明する図である。

【図3】本発明の被記録媒体のインク吸収機構を説明する模式図であり、(a)は平行度が低い場合、(b)は平行度が高い場合を示している。

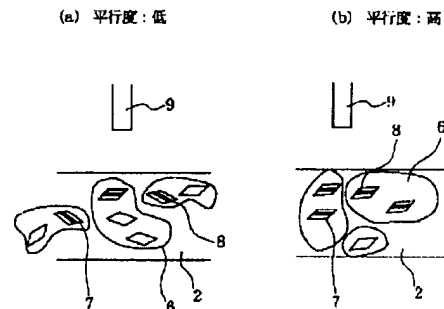
【符号の説明】

- 1 基材
- 2 インク受容層
- 3 アルミナ水和物粒子の結晶質部分（ペーナイト微結晶）
- 4 アルミナ微結晶の(020)面
- 5 アルミナ微結晶の(120)面
- 6 アルミナ水和物粒子
- 7 インクの浸透したアルミナ水和物微結晶
- 8 インク
- 9 プリンターの印字ヘッド
- 10 非晶質部分

【図1】



【図3】



【図 2】

